

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 654 364 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **94890181.4**

(51) Int. Cl.⁶ : **B60C 1/00, C08L 21/00,
C08K 5/34**

(22) Anmeldetag : **27.10.94**

(30) Priorität : **08.11.93 AT 2262/93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
24.05.95 Patentblatt 95/21

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT DE FR GB IT

(71) Anmelder : **Semperit Reifen
Aktiengesellschaft
Wienersdorferstrasse 20-24
A-2514 Traiskirchen (AT)**

(72) Erfinder : **Holocher-Ertl, Martin, Dr.
Schubertgasse 33
A-2340 Mödling (AT)
Erfinder : Rennar, Nikolaus, Dr.
Leipziger Strasse 36
D-31303 Burgdorf (DE)**

(74) Vertreter : **Vinazzar, Edith et al
Semperit Reifen Aktiengesellschaft
Patentabteilung
Wienersdorferstrasse 20-24
A-2514 Traiskirchen (AT)**

(54) **Kautschukmischung.**

(57) Kautschukmischung für den Laufstreifen eines Reifens, welche epoxidiertes Polydien in einem Anteil zwischen 3 und 80 Gewichtsprozent, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, sowie 3 bis 100 Gewichtsteile Kieselsäure und bis zu 100 Gewichtsteile Ruß enthält.

EP 0 654 364 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kautschukmischung für den Laufstreifen eines Reifens sowie einen Reifen mit einem derartigen Laufstreifen.

In letzter Zeit wird durch das ständig steigende Umweltbewußtsein und die damit einhergehende Diskussion über die Senkung des Kraftstoffverbrauches auch an die Reifenhersteller die Aufgabe gestellt, Reifen zu entwickeln, die ihren Beitrag an einer Verringerung der Umweltbelastung leisten können. Der angesprochene Problemkreis umfaßt nun einerseits den Einsatz von ökologisch unbedenklichen Materialien im Reifenbau und andererseits die Aufgabe, den Rollwiderstand von Reifen zu senken, was bekannterweise mit einer Verringerung des Kraftstoffverbrauches des Kraftfahrzeuges einhergeht. Diesbezügliche Entwicklungen und Lösungen sollen idealerweise mit keiner Verschlechterung anderer Reifeneigenschaften, beispielsweise was Naßgriff oder Abrieb betrifft, einhergehen, wobei allgemein bekannt ist, daß Verbesserungen im Naßgriff meist mit Einbußen im Abrieb und im Rollwiderstand einhergehen und Verbesserungen im Rollwiderstand je nach Art der gewählten Maßnahme entweder zu Lasten des Abriebs oder zu Lasten des Naßgriffes gehen. Es herrscht diesbezüglich die Meinung vor, daß es ausgesprochen schwierig ist, in dieser Dreiecksbezeichnung von Naßgriff, Abrieb und Rollwiderstand ein gleichermaßen hohes Niveau zu erhalten.

Es ist ferner bekannt, daß sich der Einsatz von Kieselsäure als Füllstoff in Laufstreifenmischungen auf den Rollwiderstand des Reifens, im Sinne einer Verringerung desselben, positiv auswirken kann. Da jedoch die Wechselwirkung von Kieselsäure zu den gängigen Kautschuktypen, auch unter Verwendung von Silanen als Kopplungsmittel, im allgemeinen geringer ist als jene von Ruß, verschlechtert sich der Abrieb. Zum Thema Einsatz von Kieselsäure in Kautschukmischungen wurde bereits eine Vielzahl von Lösungen vorgeschlagen, die zum Teil auch in der Praxis verwirklicht wurden bzw. sind. So ist beispielsweise aus der EP-A 0501227 eine Kautschukmischung für den Laufstreifen eines Reifens bekannt, die von ihrer Kautschukkomponente her auf einem Copolymer eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung insbesondere einem Lösungs-Styrolbutadienkautschuk (S-SBR) basiert. Neben den üblichen Zusätzen enthält diese Kautschukmischung 30 bis 150 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, Kieselsäure, die eine besondere Morphologie aufweist. Die Morphologie dieser Kieselsäure ist definiert durch eine BET-Fläche von 100 bis 250 m²/g, einer CTAB-Fläche von 150 bis 250 m²/g, einer Ölzahl von 150 bis 250 ml/100 g und einer durchschnittlichen projizierten Fläche der Aggregate von mehr als 8.500 nm² vor der Anwendung und 7.000 bis 8.400 nm² nach dem Einmischen. Reifen mit Laufstreifen aus einer derartigen Kautschukmischung sollen einen guten Kompromiß bezüglich bestimmter Reifeneigenschaften, beispielsweise geringem Rollwiderstand, verbessertem Naßgriff und Schnee- und Schmutzgriff und geringem Abrieb, aufweisen. Die vorgeschlagene Lösung ist jedoch auf wenig gängige Kieselsäuretypen beschränkt und bedingt zudem eine Herstellung der Mischung, die ein hohes Niveau an fertigungstechnischem Know-How voraussetzt.

In der EP-A 0447066 wird vorgeschlagen, eine Laufstreifenmischung für einen Reifen auf der Basis eines Polymers mit einer Glasübergangstemperatur > - 50° C, welches auch ein S-SBR, ggf. im Verschnitt mit anderen Polymeren, sein kann, herzustellen, wobei dieser Mischung 10 bis 150 Gewichtsteile Kieselsäure, 0 bis 150 Gewichtsteile Ruß und 0,2 bis 10 Gewichtsteile eines schwefelhaltigen Silans beigemengt werden. Ein Reifen mit einem derartigen Laufstreifen soll ebenfalls einen guten Naßgriff, geringen Rollwiderstand und geringen Abrieb aufweisen. Eine weitere Lösung in Zusammenhang mit dem Einsatz von Kieselsäure in Laufstreifenmischungen ist in der EP-A 0299074 vorgeschlagen. Die in dieser Patentanmeldung beschriebene Laufstreifenmischung basiert auf einem Lösungs-Copolymer (S-SBR), welches am Ende der Polymerisation mit einem schwefelfreien Silan modifiziert wird, so daß ein sogenanntes silanmodifiziertes Copolymer ggf. in Kombination mit anderen Dienkautschuken, die Polymerbasis für die Laufstreifenmischung bildet. Der Laufstreifenmischung wird ebenfalls Kieselsäure und auch Ruß beigemengt. Auch bei diesem Lösungsvorschlag stehen eine Verringerung des Abriebs und geringere Wärmeentwicklung, was mit einer Verringerung des Rollwiderstandes einhergeht, im Vordergrund. Diese bekannte Lösung schränkt jedoch die Reifenhersteller auf die Verfügbarkeit eines bestimmten silanmodifizierten Polymers ein.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, eine Laufstreifenmischung für einen Reifen vorzuschlagen, die bei ihrer Verwendung im Laufstreifen von Reifen das Verhältnis von Rollwiderstand, Naßgriff und Abriebsverhalten auf ein höheres Niveau hebt und zudem herstellungstechnisch vergleichsweise einfach zu handhaben ist.

Gelöst wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, daß die Laufstreifenmischung auf einer Kautschukkomponente basiert, die aus einem Basispolymer bzw. einem Basispolymer-Verschnitt und einem epoxidierten Polydien in einem Anteil zwischen 3 und 80 Gewichtsprozent, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, besteht, wobei die Kautschukmischung als Füllstoff zwischen 3 und 100 Gewichtsteilen Kieselsäure und 0 bis 100 Gewichtsteile Ruß enthält.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß Reifen mit Laufstreifen aus einer solchen Mischung einen gegenüber bekannten Mischungen unter Einsatz von Kieselsäure vergleichsweise geringen Rollwiderstand aufweisen, wobei jedoch vor allem deutliche Verbesserungen im Naßgriff und Abrieb feststellbar sind. Das

sich ergebende Eigenschaftsbild dieser Reifen bzw. Laufstreifen dürfte insbesondere darauf zurückzuführen sein, daß epoxidiertes Polydien über seine Epoxi-Funktion in eine verstärkte Wechselwirkung mit Kieselsäure tritt, und somit die Art der Bindung an die Kieselsäure hier wesentlich ist. Durch diese verstärkte Wechselwirkung kann auf den Einsatz von Silanen als Kopplungsmittel verzichtet werden. Die Wechselwirkung der Kieselsäure zu jenen Polymeren, wie sie nach dem bekannten Stand der Technik mit Kieselsäure zum Einsatz kommen, hat bei einer Verringerung des Rollwiderstandes im allgemeinen zur Folge, daß der Abrieb steigt. Auch die Kombination Kieselsäure mit S-SBR hat, insbesondere bei jenen S-SBR-Typen, die einen relativ hohen Vinylanteil aufweisen, kaum positive Auswirkungen auf den Abrieb.

Das genannte Eigenschaftsbild von Laufstreifen ist insbesondere dann besonders günstig, wenn der Anteil an epoxidiertem Polydien in der Kautschukmischung zwischen 8 und 45 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Mischung, beträgt.

Aus der Gruppe der epoxidierten Polydiene kommen insbesondere epoxidierte Polyisoprene in Frage, wobei sich epoxidierter Naturkautschuk, der zudem in verschiedenen Typen erhältlich ist, als besonders geeignet herausgestellt hat. Der Einsatz eines epoxidierten Naturkautschuks, mit einem Anteil von mindestens 20 % Oxiran (Anteil an Epoxygruppen), insbesondere von mindestens 30 % Oxiran, ist besonders vorteilhaft.

Als Basispolymer bzw. Basispolymer-Verschnitt kommen insbesondere Kautschuke aus der Gruppe der natürlichen und synthetischen Polyisoprene, Styrol-Butadien-Copolymere (hergestellt in Emulsion oder in Lösung), Polybutadien, Polyisobutylene, Isobutylen-Isopren-Copolymere, auch deren halogenierte Typen sowie Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Polyoctenamere in Frage. Auf das gewünschte Eigenschaftsbild der Kautschukmischung bzw. des daraus hergestellten Laufstreifen wirkt es sich ferner günstig aus, wenn der Anteil an Kieselsäure zwischen 20 und 80 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Mischung, beträgt.

Durch die verstärkte Wechselwirkung des epoxidierten Polydiens mit Kieselsäure ist es grundsätzlich nicht mehr erforderlich, die Kieselsäure mit einem Silan vorzubehandeln. Ein gewisser Silananteil kann jedoch hilfreich sein. Dabei wird insbesondere eine der marktgängigen, schwefelhaltigen Silane verwendet. Der Silananteil wird dabei in einem Bereich zwischen 2 und 12 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, gewählt.

Epoxidierte Polydiene besitzen ferner günstigerweise, abhängig vom Epoxidierungsgrad der C-C Doppelbindungen und vom Polymertyp, relativ hohe Glasübergangstemperaturen. So hat beispielsweise ein Naturkautschuk des Typs ENR 25 eine Glasübergangstemperatur von -45°C , ein Naturkautschuk des Typs ENR 50 eine Glasübergangstemperatur von -20°C . Im Rahmen der gegenständlichen Erfindung ist es von Vorteil, wenn epoxidierte Polydiene verwendet werden, deren Glasübergangstemperatur $> -50^{\circ}\text{C}$, insbesondere $> -30^{\circ}\text{C}$, ist. Anstelle von Naturkautschuk können in Kautschukmischungen nach der Erfindung auch andere epoxidierte Polydiene, beispielsweise synthetisches Polyisopren, S-SBR, E-SBR und BR, auch im Verschnitt miteinander, verwendet werden. Wie schon oben erwähnt, wird der Epoxidierungsgrad in Abhängigkeit vom Polymertyp gewählt werden.

Die Erfindung wird nun anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert. Tabelle 1 enthält Beispiele von Mischungsrezepturen, wobei die Beispiele 1 und 2 Vergleichsbeispiele sind, die kein epoxidiertes Polydien beinhalten, die Beispiele 3 bis 11 wurden in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung erstellt. Als epoxidiertes Polydien wurde epoxidierter Naturkautschuk mit 50 % Oxiran verwendet. In sämtlichen Beispielen beziehen sich die angegebenen Teile auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Kautschukmischung. Erwähnt sei ferner, daß sowohl der S-SBR als auch der E-SBR als ölverstreckte Typen eingesetzt wurden, der Gesamtanteil der Polymere übersteigt daher die Zahl 100. Die nach diesen Rezepturen hergestellten Vulkanisate wurden physikalischen Prüfungen unterworfen, wobei nach folgenden Meßmethoden vorgegangen wurde:

Ermittlung der Härte Shore-A: nach DIN 53505 Messung der Rückprallelastizität: nach DIN 53512 Bestimmung des Abriebes: nach DIN 53516

Die Herstellung der Kautschukmischungen erfolgte in an sich bekannter Weise, indem vorerst in einer ersten Mischstufe die Kautschukkomponenten, ggf. ein Teil des Rußes, das ggf. mit Silan vermengte Kieselsäuregranulat und Verstreckungsöl in einem Mischer geknetet wurden. In der nächsten Mischstufe erfolgte das Einmischen des restlichen Rußanteiles, des Anteiles an Lichtschutzwachs (als Alterungsschutzmittel) und Stearinsäure. In einer weiteren Mischstufe wurden die weiteren Alterungsschutzmittel und Zinkweiß beigegeben, und in einer letzten Mischstufe das Vulkanisationssystem bestehend aus Beschleuniger und Schwefel.

Anhand der für den Abrieb gemessenen Werte zeigt sich, daß jene Mischungen, die nach der Erfindung hergestellt waren, bessere Werte aufwiesen, als die Vergleichsmischungen.

Die Werte für die Rückprallelastizität bei Raumtemperatur, die bekanntermaßen ein Maß für den Naßgriff sind, sind bei den nach der Erfindung erstellten Mischungen sehr gut. Die Rückprallelastizität bei 70°C gilt als Maß für den Rollwiderstand, die ermittelten Meßwerte liegen geringfügig unter jenen Werten, die für die Mischungen nach den beiden Vergleichsbeispielen festgestellt wurden. Es zeigt sich aber, daß die jeweilige Dif-

ferenz zwischen den beiden Rückprallelastizitätswerten bei den nach der Erfindung hergestellten Kautschukmischungen größer ist, als bei den beiden Vergleichsbeispielen. Da gleichzeitig die Meßwerte für den Abrieb bei den nach der Erfindung hergestellten Kautschukmischungen niedriger waren als bei den beiden Vergleichsmischungen läßt sich erwarten, daß beim Einsatz erfindungsgemäßer Mischungen in Laufstreifen das Eigenschaftsverhältnis von Rollwiderstand, Naßgriff und Abrieb verbessert sein sollte.

Unter Verwendung der Kautschukmischungen gemäß den Beispielen 7 und 10 wurden PKW-Gürtelreifen der Dimension 175/70 R 13 hergestellt und ihre Eigenschaften getestet. Tabelle 2 zeigt einen Vergleich dieser Reifen zu Reifen der gleichen Dimension, deren Laufstreifenmischungen der in Vergleichsbeispiel 1 und 2 enthaltenen Mischungen entsprach. Naßgriff, Abrieb und Rollwiderstand wurden dabei nach folgenden Testmethoden ermittelt:

Naßgriff:

Mittelwert der Verzögerungen bei Blockierbremsung aus 40, 50, 60, 70, 80 und 90 km/h auf Asphalt.

Rollwiderstand:

Messung des Antriebsmomentes auf einer 2m-Prüftrommel, Durchschnitt der Werte bei 60, 90, 120, 140 und 160 km/h

Abrieb:

Straßenversuch mit Reifen, deren Laufstreifen geteilt durch den Reifenäquator zur Hälfte aus einer der Mischungen nach der Erfindung und zur Hälfte aus einer der Referenzmischungen bestand. Die Auswertung erfolgte nach 15.000 km.

Die ermittelten Reifenmeßdaten bestätigen die Werte der Labormessungen.

Tabelle 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Epoxidierter NR (Epoxyprene ENR 50)	-	-	40	3	40	10	10	10	10	20	20
S-SBR (Oliverstreack, Ölantell 27,3%)	110	-	55	105,875	55	96,25	96,25	96,25	96,25	-	-
E-SBR (Buna EM 1721)	-	96,25	-	-	-	-	-	-	-	68,75	68,75
BR (Buna CB 10)	20	30	20	20	20	20	20	20	20	30	30
Ruß (N 121)	15	15	15	15	15	15	35	15	-	15	10
gefüllte Kieselsteine (Ultrasil VN3)	50	50	50	50	50	50	30	50	70	50	50
Mineralöl aromatisch	-	3,8	15	2	15	6,8	6,8	6,8	6,8	14,3	10,3
Silan X505	9,8	9,8	9,8	9,8	-	9,8	6,7	4,9	7,5	3,3	6,6
Alterungsschutzmittel	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Steerinsäure	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Zinkoxid	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Beschleuniger	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Schwefel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Labortestergebnisse											
Härte Shore A	66,7	65,4	68,8	65,5	66,2	64,2	63,0	62,6	62,0	63,8	63,7
Rückprellelastizität bei Raumtemperatur %	32,2	31,4	18,1	30,4	17,7	25,5	27,7	25,8	25,3	20,4	22,1
bei 70° C %	50,5	50,7	40,6	51,2	42,4	47,0	46,3	47,1	48,0	44	47,3
DIN-Abrieb mm ³	123	89	97	120	94	114	117	118	120	78	83

Tabelle 2

Reifen-Testergebnisse (Kennzahlen)

Mischung gemäß Beispiel	1	2
Naßgriff	100	100
Rollwiderstand	100	100
Abrieb	100	100

21

24

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55 Patentansprüche

1. Kautschukmischung für den Laufstreifen eines Reifens, dadurch gekennzeichnet, daß die Laufstreifenmischung auf einer Kautschukkomponente basiert, die aus einem Basispolymer bzw. einem Basispoly-

mer-Verschnitt und epoxidierten Polydienen in einem Anteil zwischen 3 und 80 Gewichtsprozent, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, besteht, wobei die Kautschukmischung als Füllstoff zwischen 3 und 100 Gewichtsteilen Kieselsäure und zwischen 0 und 100 Gewichtsteilen Ruß enthält.

- 5 **2.** Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an epoxidiertem Polydienen in der Kautschukmischung zwischen 8 und 45 Gewichtsteilen beträgt.
- 3.** Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das epoxidierte Polydienen ein epoxidiertes Polyisopren ist.
- 10 **4.** Kautschukmischung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das epoxidierte Polydienen ein epoxidierter Naturkautschuk ist.
- 5.** Kautschukmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der epoxidierte Naturkautschuk mindestens 20 % Oxiran, insbesondere mindestens 30 % Oxiran, enthält.
- 15 **6.** Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das epoxidierte Polydienen eine Glasübergangstemperatur $> -50^{\circ}\text{C}$, insbesondere $> -30^{\circ}\text{C}$, aufweist.
- 7.** Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispolymer aus zumindest einem der Kautschuke aus der Gruppe der natürlichen und synthetischen Polyisoprene, Styrol-Butadien-Copolymere (hergestellt in Emulsion oder in Lösung), Polybutadiene, Polyisobutylene, Isobutylen-Isopren-Copolymere, auch deren halogenierte Typen, sowie Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Polyoctenamere besteht.
- 20 **8.** Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispolymer aus zumindest einem der Kautschuke aus der Gruppe der natürlichen und synthetischen Polyisoprene, Styrol-Butadien-Copolymere (hergestellt in Emulsion oder in Lösung), Polybutadiene, Polyisobutylene, Isobutylen-Isopren-Copolymere, auch deren halogenierte Typen, sowie Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Polyoctenamere besteht.
- 25 **8.** Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Kieselsäure 20 bis 80 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk, beträgt.
- 9.** Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie Silan, vorzugsweise schwefelhaltiges Silan, in einem Anteil von 2 bis 12 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk in der Mischung, enthält.
- 30 **10.** Reifen mit einem Laufstreifen, der zumindest zum Teil aus einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 89 0181

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 10, 7. September 1987, Columbus, Ohio, US; abstract no. 79226, L.C.S.BAKER ET AL. 'Epoxidized natural rubber in passenger car tire treads' * Zusammenfassung * 'Proc. - Int. Rubber Conf. (1986), Meeting Date 1985, Vol 2, 336-352' 1986, RUBBER RES. INST. MALYSIA, KUALA LUMPUR, MALYSIA	1-10	B60C1/00 C08L21/00 C08K5/34
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 4, 25. Juli 1994, Columbus, Ohio, US; abstract no. 37452, T.MURAKI 'Manufacture of rubber compositions for tire treads with improved wet-skid resistance' * sechste IT-Feld * * Zusammenfassung * & JP-A-6 080 786 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 22. März 1994	1-10	
A	CHEMICAL PATENTS INDEX, DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL Week 9128, 11. September 1991 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 203142 & JP-A-3 126 737 (OHTSU TIRE KK) 29. Mai 1991 * Zusammenfassung *	1	
A	EP-A-0 456 571 (RHONE-POULENC CHIMIE) * Ansprüche; Beispiele *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. März 1995	Prüfer Van Humbeeck, F
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zeitschriftenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 150 (01/91) (P0600)

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

EP 654,364

L4: Entry 1 of 1

File: DWPI

May 24, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-187113

DERWENT-WEEK: 199525

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber mixt. useful for tyre treads with low rolling resistance - contg. rubber(s) contg. base polymer blend and epoxidised polydiene, silicic acid and carbon@ black, for high wet grip and wear resistance

INVENTOR: HOLOCHER-ERTL, M; RENNAR, N

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

SEMPERIT REIFEN AG

CODE

SEMP

PRIORITY-DATA: 1993AT-0002262 (November 8, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

EP 654364 A1

May 24, 1995

G

008

B60C001/00

DESIGNATED-STATES: AT DE FR GB IT

CITED-DOCUMENTS: 4.Jnl.Ref; EP 456571 ; JP03126737 ; JP06080786

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

EP 654364A1

October 27, 1994

1994EP-0890181

N/A

INT-CL (IPC): B60C 1/00; C08K 5/34; C08L 21/00

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 654364A

BASIC-ABSTRACT:

A rubber mixt. (I) for tyre treads is based on a rubber component contg.

(a) a base polymer or base polymer blend (II) and

(b) 3-80 wt.% epoxidised polydiene (III) (w.r.t. 100 pts. wt. rubber), with:(c) 3-100 pts. wt. silicic acid and

(d) 0-100 pts. wt. carbon black as filler.

Also claimed are tyres with treads made at least partly from mixt. (I).

USE - Used for the prodn. of tyre treads.

ADVANTAGE - Provides an easily-handled rubber mixt. for the prodn. of tyre treads with a combination of relatively low rolling resistance, high wet grip and high wear resistance.

AN 1995:886022 CAPLUS
 DN 123:259553
 TI **Epoxidized** rubber compounds for **tire** treads
 IN Holocher-Ertl, Martin; Rennar, Nikolaus
 PA Semperit Reifen A.-G., Austria
 SO Eur. Pat. Appl., 8 pp.
 CODEN: EPXXDW
 DT Patent
 LA German
 IC ICM B60C001-00
 ICS C08L021-00; C08K005-34
 CC 39-13 (Synthetic Elastomers and Natural Rubber)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	EP 654364	A1	19950524	EP 1994-890181	19941027
	R: AT, DE, FR, GB, IT				
PRAI	AT 1993-2262		19931108		
AB	Comps. giving tire treads with good roll resistance, abrasion resistance, and wet adhesion contain base polymers, 3-80% (based on rubber) epoxidized polydiene , 3-100 phr <u>SiO₂</u> , and 0-100 phr carbon black. A compounded blend of epoxidized natural rubber 40, oil-extended (27.3%) SBR 55, butadiene rubber 15, and <u>pptd. SiO₂</u> 50 parts gave vulcanizates with Shore A hardness 68.8, rebound resilience 18.1 and 40.6% at room temp. and 70.degree., resp., and DIN abrasion 97 mm3.				
ST	tire tread rubber compd; epoxidized rubber tire tread; natural rubber epoxidized tread; silica filler tire tread; butadiene rubber blend tread				
IT	Rubber, butadiene-styrene, uses RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (epoxidized rubber compds. for tire treads)				
IT	Rubber, butadiene-styrene, uses Rubber, natural, uses RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (epoxidized, epoxidized rubber compds. for tire treads)				
IT	Rubber, butadiene, uses RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (of cis-1,4-configuration, epoxidized rubber compds. for tire treads)				
IT	Tires (treads, epoxidized rubber compds. for tire treads)				
IT	7631-86-9, silica , uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (fillers; epoxidized rubber compds. for tire treads)				
IT	9003-55-8 RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (rubber, epoxidized rubber compds. for tire treads)				
IT	9003-55-8 RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (rubber, epoxidized, epoxidized rubber compds. for tire treads)				

431,223

PTO 2001-4004

CY=EP DATE=19950524 KIND=A1
0654364

EP 654,364

RUBBER MIXTURE
[Kautschukmischung]

Martin Holocher-Ertl et al.

*silanes abandoned⁵
p. 6, last line of SBR
p. 7, line 1*

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. September 2001

Translated by: Diplomatic Language Services, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19) : EP
DOCUMENT NUMBER	(11) : 0654364
DOCUMENT KIND	(12) : A1 (13) : PUBLISHED APPLICATION
PUBLICATION DATE	(43) : 19950524
PUBLICATION DATE	(45) :
APPLICATION NUMBER	(21) : 94890181.4
APPLICATION DATE	(22) : 19941027
ADDITION TO	(61) :
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51) : B60C 1/00; C08L 21/00; C08K 5/34
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52) :
PRIORITY COUNTRY	(33) : AT
PRIORITY NUMBER	(31) : 2262/93
PRIORITY DATE	(32) : 19931108
INVENTOR	(72) : HOLOCHER-ERTL, MARTIN; RENNAR, NIKOLAUS
APPLICANT	(71) : SEMPERIT REIFEN AKTIENGESELLSCHAFT
TITLE	(54) : RUBBER MIXTURE
FOREIGN TITLE	[54A] : KAUTSCHUKMISCHUNG

The present invention is concerned with a rubber mixture for the tread of a tire, as well as a tire with such a tread. /2*

Recently, because of constantly increasing environmental consciousness and the discussions about reducing the expenditure of energy, the problem of developing tires which can yield a contribution to the reduction of the burden on the environment has been set before tire manufacturers, too. Now the problem area in question includes on one hand the employment of ecologically harmless material in making tires, and on the other hand the lowering of the rolling resistance of tires, which is well-known as going hand in hand with a lowering of the consumption of fuels in cars. Ideally, the development and solutions related with this should not be accompanied by a deterioration in other properties of tires, such as traction when wet and abrasion. In this connection, it is well-known that improvement in traction when wet goes hand in hand with losses in abrasion and rolling resistance, and improvements in rolling resistance come at the expense of abrasion or traction when wet, depending on the nature of the measures chosen. In this connection, the predominant opinion is that it is remarkably difficult to obtain an equally high level in these triangular characteristics of traction when wet, abrasion, and rolling resistance.

It is also known that the employment of silicic acid as a filler in tread mixtures can have a positive effect on the rolling resistance of tires, in the sense of reducing it. Since, however, the interaction of silicic acid with the current types of rubber, even with the use of silanes as binders, is generally less than that of carbon black,

*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

abrasion is worsened. On the question of employment of silicic acid in rubber mixtures, a great number of solutions have been proposed, part of which have also been or are being carried out in practice. Thus, for example, a rubber mixture for the tread of a tire is known from EP-A 0501227, which bases its rubber component on a copolymer of a conjugated diene and an aromatic vinyl compound, in particular a solution styrene-butadiene rubber (S-SBR). In addition to the usual additives, this rubber mixture contains 30-150 parts by weight per 100 parts by weight of rubber, and silicic acid, which exhibits a special morphology. The morphology of this silicic acid is defined by a BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface of 100-250 m²/g, a CTAB surface of 150-250 m²/g, and oil count of 150-250 ml/100 g, and an average projected surface of the aggregates of more than 8,500 nm² before application and 7,000-8,400 nm² after being mixed in. Tires with treads having such a rubber mixture are said to present a good compromise with regard to certain tire properties, such as low rolling resistance, improved traction when wet and in snow, and low abrasion. The solution proposed, however, is limited to a few common types of silicic acid, and in addition, is conditioned on the production of a mixture which presupposes a high level of know-how in production technology.

In EP-A 0447066, it was proposed to make a tire tread mixture on the basis of a polymer with a glass transition temperature > -50°C, which can also be an S-SBR, possibly within a segment with other polymers; in this mixture, 10-150 parts by weight of silicic acid, 0-150 parts by weight of carbon black, and 0.2-20 parts by weight of a silane containing sulfur are stirred in. A tire with such a tread is likewise

said to exhibit good traction when wet, low rolling resistance, and low abrasion. In connection with the employment of silicic acid in tread mixtures, a further solution was proposed in EP-A 0299074. The tread mixture described in this patent application is based on a solution copolymer (S-SBR), which is modified at the end of polymerization with a silane containing sulfur, so that a so-called silane-modified copolymer, possibly in combination with other diene rubbers, forms the polymer basis for the tread mixture. Silicic acid and also carbon black were likewise added into the tread mixture. In this proposed solution, too, reduced abrasion and a lowered generation of heat, which goes hand in hand with a reduction in rolling resistance, stand in the foreground. With this known solution, however, the tire manufacturer is constrained by the availability of a certain silane-modified polymer.

So the problem for the present invention consists of proposing a tread mixture for a tire, which, when used in tire treads, raises the relationship of rolling resistance, traction when wet, and abrasion behavior to a higher level, and in addition is comparatively simple to handle with regard to manufacturing technology.

19 The problem thus set is solved by the invention by means of a tread mixture based on a rubber component which consists of a base polymer or a base polymer segment and an expoxidized diene in a proportion of between 3 and 80 parts by weight per 100 parts by weight of rubber, whereby the rubber mixture contains between 3 and 100 parts by weight of
24 silicic aid and 0-100 parts by weight of carbon black.

Surprisingly, it was determined that tires with treads made from such a mixture exhibit lower rolling resistance in comparison with known

mixtures employing silicic acid; here, however, first of all, clear
improvements in traction when wet and abrasion can be demonstrated. The
resulting table of characteristics of these tires or treads could be
attributed, in particular, to the fact that an expoxidized polydiene
enters, via its epoxy function, into stronger interaction with silicic
acid, and in this case the nature of the bonding with the silicic acid
is essential. Through this strengthened interaction, employment of
silanes as a means of bonding can be abandoned. The interaction of
silicic acid with those polymers, as has come into use with silicic acid
within the known state of the art, when there is a reduction in rolling
resistance, generally results in increasing abrasion. Even combining
silicic acid with S-SBR, especially those types of S-SBR that have a
relatively high vinyl content, has hardly any positive effect on
abrasion.

/3

The table of tread characteristics just mentioned is therefore
particularly favorable, if the proportion of epoxydized polydienes in
the rubber mixture amounts to between 8 and 45 parts by weight per 100
parts by weight of rubber in the mixture.

22 Within the group of epoxidized polydienes, expoxidized
polyisoprenes come under special consideration, whereby epoxidized
natural rubber, which moreover is available in various types, has proved
to be particularly suitable. Employment of epoxidized natural rubber
with a share of at least 20% of Oxiran ([for the] share of epoxy
groups), and particularly of at least 30% of Oxiran, is especially
25 advantageous.

As a base polymer or base polymer-segment, the following come under

special consideration: rubbers from the group of natural and synthetic polyisoprenes, styrene-butadiene copolymers (manufactured in emulsion or in solution), polybutadiene, polyisobutylene, isobutylene-isoprene copolymers, also halogenated types, as well as acrylonitrile-butadiene copolymers and polyoctenamers. There is a still further favorable effect on the table of desirable characteristics for rubber mixtures or the treads manufactured from them when the share of silicic acid amounts to between 20 and 80 parts by weight per 100 parts by weight of rubber in the mixture.

Because of the increased interaction of the epoxidized polydienes with silicic acid, it is fundamentally no longer necessary to treat the silicic acid with a silane. A certain amount of silane can nevertheless be helpful. In that case in particular, a sulfur-containing silane currently available on the market is used. The proportion of silane chosen in that case is between 2 and 12 parts by weight per 100 parts by weight of rubber.

Fortunately, epoxidized polydienes also possess, depending on the degree of epoxidation of the C-C double bonds and the type of polymer, relatively high glass transition temperatures. Thus, for example, a natural rubber of the ENR 25 type has a glass transition temperature of -45°C, and a natural rubber of the ENR 50 type has a glass transition temperature of -20°C. As far as the present invention is concerned, it is advantageous if epoxidized polydienes are used whose glass transition temperature is $> -50^{\circ}\text{C}$, and in particular $> -30^{\circ}\text{C}$. Instead of natural rubber, other epoxidized polydienes can be used in mixtures in accordance with the invention, such as synthetic polyisoprene, S-SBR, E-

SBR, or BR, and also in segments with each other. As was noted above, the degree of epoxidization is selected in accordance with the type of polymer.

The invention will now be more closely explained by means of examples of its realization. Table 1 contains examples of mixture formulas, in which Examples 1 and 2 are examples for comparison that contain no epoxidized polydienes, and Examples 3 through 11 were created in accordance with the present invention. Natural rubber with 50% Oxiran was used as the epoxidized polydiene. In all of the examples, the parts by weight are stated with reference to 100 parts by weight of rubber in the rubber mixture. It should further be noted that both the S-SBR and the E-SBR were introduced as oil-stretched forms; the total share of polymers therefore exceeds the figure of 100. The vulcanized products created according to these formulas were subjected to physical tests, where procedures were performed according to the following methods of measurement:

Reporting Shore-A hardness: in accordance with German Industrial Standard (DIN) 53505

Measurement of elastic rebound: DIN 53512

Determination of abrasion: DIN 53516

The preparation of the rubber mixtures was accomplished in a manner well-known as such, in which the rubber components, a portion of the carbon black, when applicable, the granular silicic acid mixed with silane when applicable, and the stretching oil were first of all kneaded in a first mixing stage. In the next mixing stage, the remaining portion of the carbon black, the portion of wax for protection against light (as

a means of protection against aging), and stearic acid were added. In an additional mixing stage, another material for protection against aging and zinc white were added, and in a final mixing stage, the vulcanizing system, consisting of an accelerant and sulfur.

It was shown by means of the measured values for abrasion that those mixtures which were produced in accordance with the invention exhibited better values than the examples for comparison.

The values for resilience at room temperature, which to a known extent are a measure of traction when wet, are very good for the mixtures produced according to the invention. The elasticity at 70°C serves as a measure for rolling resistance; the measured values reported lie slightly under those values that were determined in the two comparison examples. It can be seen, however, that the difference in /4 each case between the two resiliency values for the rubber mixtures produced in accordance with the invention is greater than that between the two comparison examples. Since at the same time the measured values for abrasion on the rubber mixtures produced in accordance with the invention were lower than those for the two comparison mixtures, one is allowed to expect that when mixtures made in accordance with the invention are employed in treads, the relationship between the properties of rolling resistance, traction when wet, and abrasion should be improved.

Belted passenger-car tires size 175/70 R 13 were manufactured using rubber mixtures made in accordance with Examples 7 and 10, and their properties were tested. Table 2 shows a comparison of these tires with tires of the same size whose tread mixtures corresponded to those

mixtures contained in Comparison Examples 1 and 2. Traction when wet, abrasion, and rolling resistance were reported in accordance with the following test methods:

Traction when wet:

Average delays in braking to a lock from 40, 50, 60, 70, 80, and 90 km/h on asphalt.

Rolling resistance:

Measurement of the moment of abrasion on a 2 m test drum: average values at 60, 90, 120, 140, and 160 km/h.

Abrasion:

Road test with tires whose treads were divided at the equator of the tire into a half made from one of the mixtures according to the invention, and a half made from one of the comparison mixtures. The evaluation was made after 15,000 km.

The reported data on tire mass confirm the values from laboratory measurements.

TABLE 1

/5

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Epoxidized natural rubber (NR) (Epoxyrene ENR 50)	-	-	40	3	40	10	10	10	10	20	20
S-SBR (oil stretched; oil portion 27.3%)	110	-	55	105,875	55	96.25	96.25	96.25	96.25	-	-
E-SBR ⁷ (Buna EM 1721)	-	96.25	-	-	-	-	-	-	-	68.75	68.75
BR (Buna CB 10)	20	30	20	20	20	20	20	20	20	30	30
Carbon black (N 121)	15	15	15	15	15	15	35	15	-	15	10
Precipitated silicic acid (Ultrasil VN3)	50	50	50	50	50	50	30	50	70	50	50
Mineral oil, aromatic	-	3.8	15	2	15	6.8	6.8	6.8	6.8	14.3	10.3
Silane X505	9.8	9.8	9.8	9.8	-	9.8	6.7	4.9	7.5	3.3	6.6
Material for protection against aging	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Zinc oxide	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Accelerator	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Laboratory test results Shore A hardness	66.7	65.4	68.8	65.5	66.2	64.2	63.0	62.6	62.0	63.8	63.7
Rebound elasticity at room temperature, %	32.2	31.4	18.1	30.4	17.7	25.5	27.7	25.8	25.3	20.4	22.1
at 70°C, %	50.5	50.7	40.6	51.2	42.4	47.0	46.3	47.1	48.0	44	47.3
DIN abrasion mm ³	123	89	97	120	94	114	117	118	120	78	83

TABLE 2
TEST RESULTS ON TIRES (CHARACTERISTICS)

/6

Mixture according to Example	1	21	2	24
Traction when wet	100	108	100	115
Rolling resistance	100	97	100	92
Abrasion	100	105	100	104

Patent Claims

1. Rubber mixture for the tread of a tire, characterized by the fact that the tread mixture is based on a rubber component which consists of a base polymer or a base polymer segment and epoxidized poly-

/7

weight of rubber, wherein the rubber mixture contains between 3 and 100 parts by weight of silicic acid and between 0 and 100 parts by weight of carbon black.

2. Rubber mixture in accordance with Claim 1, characterized by the fact that the share of epoxidized polydienes in the rubber mixture amounts to between 8 and 45 parts by weight.

3. Rubber mixture in accordance with Claim 1 or 2, characterized by the fact that the epoxidized polydiene is an epoxidized polyisoprene.

4. Rubber mixture in accordance with Claims 1 through 3, characterized by the fact that the epoxidized polydiene is an epoxidized natural rubber.

5. Rubber mixture in accordance with Claim 4, characterized by the fact that the epoxidized natural rubber contains at least 20% of Oxiran, and in particular at least 30% of Oxiran.

6. Rubber mixture in accordance with Claims 1 through 5, characterized by the fact that the epoxidized polydiene shows a glass transition temperature $> -50^{\circ}\text{C}$, and in particular $> -30^{\circ}\text{C}$.

7. Rubber mixture in accordance with Claims 1 through 6, characterized by the fact that the epoxidized polydiene consists of at least one of the rubbers from the group of natural and synthetic polyisoprenes, styrene-butadiene copolymers (produced in emulsion or in solution), polybutadiene, polyisobutylene, isobutylene-isoprene copolymers, and also their halogenated types, as well as acrylonitrile-butadiene copolymers, and polyoctenamers.

8. Rubber mixture in accordance with Claims 1 through 7, characterized by the fact that the share of silicic acid amounts to

between 20 and 80 parts by weight per 100 parts by weight of rubber.

9. Rubber mixture in accordance with Claims 1 through 8, characterized by the fact that it contains a silane, preferably a silane containing sulfur, in a share from 2 to 12 parts by weight per 100 parts by weight of rubber in the mixture.

10. Tire with a tread which is produced at least partially from a rubber mixture made in accordance with at least one of Claims 1 through 9.